



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

B  
Jfw

Applicant:

SABINE BEUERMANN ET AL.

Application No: 09/935,619

Filed: August 23, 2001

For: PROCESS FOR THE PREPARATION  
OF POWDER COATING COMPOSITIONS

Case No: FA0890 US NA

Art Unit: 1714

Examiner: Edward J. Cain

**RESPONSE TO THE NOTICE OF ALLOWANCE**  
**MAILED JULY 29, 2004**

Mail Stop Issue Fee  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:


Applicants submit herewith a certified copy of German Patent No. 100 54 114.3 issued October 31, 2000 to which the above reference application claims priority. Upon reviewing the Notice of Allowance mailed July 29, 2004, Applicants noticed that although the Office acknowledged the claim made for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d), the Office had not received a certified copy of the priority document. Applicants respectfully assert that in accordance with 37 CFR § 1.55 (a)(2) a certified copy of the priority document is being filed prior to the grant of the patent application. Applicants also respectfully assert that the certified copy of the priority document is being filed before the issue fee has been paid, and therefore 1) the processing fee set forth in 37 CFR 1.17(i) does not have to accompany the certified copy of German Patent No. 100 54 114.3 presently being filed, and 2) the patent issuing from the above referenced application will include the foreign priority claim being made to German Patent No. 100 54 114.3.

In order to expedite disposition of this case, the Office is invited to contact Applicants' representative at the telephone number below to resolve any remaining

Application No. 09/935,619  
Case No. FA0890

issues. Applicants do not believe there are any fees due, but should there be a fee due which is unaccounted for, please charge such fee to Deposit Account No. 04-1928 (E.I. du Pont de Nemours and Company).

Respectfully submitted,

By 

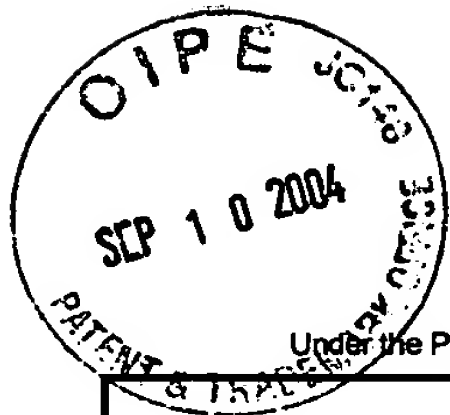
Hilmar L. Fricke

Reg. No. 22,384

Phone 302 984-6058

Facsimile 302 658-1192

Date: September 7, 2004



## Certificate of Mailing under 37 CFR 1.8

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to:

Mail Stop Issue Fee  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

on September 7, 2004  
Date

Ellen M. Godfrey  
Signature

Ellen M. Godfrey  
Type or printed name of person signing Certificate

Note: Each paper must have its own certificate of mailing, or this certificate must identify each submitted paper.

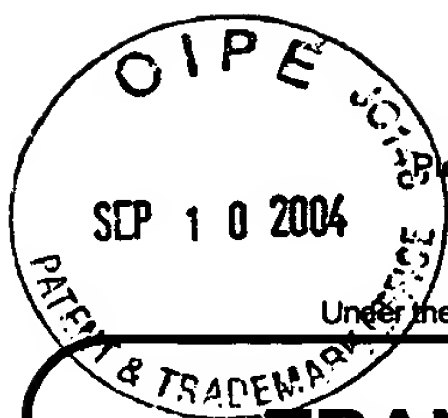
Serial Number: 09/935,619

Filed: August 23, 2001

Title: Process For The Preparation of Powder Coating Compositions

Attorney Docket: FA0890 US NA

- Transmittal Form
- Response to Notice of Allowance Mailed July 29, 2004
- Certified Copy of German Patent No. 100 54 114.3, issued October 31, 2000
- Receipt Card



Please type a plus sign (+) inside this box →



PTO/SB/21(08-00)

Approved for use through 10/31/2002. OMB 0651-0031

U.S. Patent and Trademark Office: U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

## TRANSMITTAL FORM

(to be used for all correspondence after initial filing)

<b>Application Number</b>	09/935,619		
	<b>Filing Date</b>	August 23, 2001	
	<b>First Named Inventor</b>	Sabine Beuermann	
	<b>Group Art Unit</b>	1714	
	<b>Examiner Name</b>	Edward J. Cain	
<b>Total Number of Pages in This Submission</b>	30	<b>Attorney Docket Number</b>	FA0890 US NA

### ENCLOSURES (check all that apply)

<input type="checkbox"/> Fee Transmittal Form  <input type="checkbox"/> Fee Attached  <input checked="" type="checkbox"/> Response to the Notice of Allowance Mailed July 29, 2004  <input type="checkbox"/> After Final Office Action (Advisory Action, and RCE) <input type="checkbox"/> Affidavits/declaration(s)  <input type="checkbox"/> Extension of Time Request (3 months)  <input type="checkbox"/> Express Abandonment Request  <input type="checkbox"/> Information Disclosure Statement  <input type="checkbox"/> Certified Copy of Priority Document(s)  <input type="checkbox"/> Response to Missing Parts/ Incomplete Application  <input type="checkbox"/> Response to Missing Parts under 37 CFR 1.52 or 1.53	<input type="checkbox"/> Assignment Papers (for an Application)  <input type="checkbox"/> Drawing(s)  <input type="checkbox"/> Licensing-related Papers  <input type="checkbox"/> Petition  <input type="checkbox"/> Petition to Convert to a Provisional Application  <input type="checkbox"/> Power of Attorney, Revocation Change of Correspondence Address  <input type="checkbox"/> Terminal Disclaimer  <input type="checkbox"/> Request for Refund  <input type="checkbox"/> CD, Number of CD(s) _____	<input type="checkbox"/> After Allowance Communication to Group  <input type="checkbox"/> Appeal Communication to Board of Appeals and Interferences  <input type="checkbox"/> Appeal Communication to Group (Appeal Notice, Brief, Reply Brief)  <input type="checkbox"/> Proprietary Information  <input type="checkbox"/> Status Letter  <input checked="" type="checkbox"/> Other Enclosure(s) (please identify below): <ul style="list-style-type: none"><li>• Certified copy of German Patent No. 100 54 114.3 issued October 31, 2000</li><li>• Certificate of Mailing</li><li>• Receipt Card</li></ul>
<b>Remarks</b>		

### SIGNATURE OF APPLICANT, ATTORNEY, OR AGENT

<b>Firm or Individual name</b>	Hilmar L. Fricke, Registration No. 22,384
<b>Signature</b>	
<b>Date</b>	September 7, 2004

### CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Mail Stop Issue Fee, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on the date shown below			
<b>Typed or printed name</b>	Ellen M. Godfrey		
<b>Signature</b>		<b>Date</b>	September 7, 2004

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 0.2 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-145

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



**BEST AVAILABLE COPY**

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

100 54 114.3

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**

**Anmeldetag:**

31. Oktober 2000

**Anmelder/Inhaber:**

DuPont Performance Coatings GmbH & Co KG,  
Wuppertal/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Herstellung von Pulverlackzusammen-  
setzungen

**IPC:**

C 09 D, C 08 J, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. August 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**Dzierzon**

## **Zusammenfassung**

### **Verfahren zur Herstellung von Pulverlackzusammensetzungen**

Die Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren für Polymere insbesondere von Bindemitteln für Pulverlacke sowie von Pulverlacken, die gelöst in überkritisch fluider Phase hergestellt werden. Dabei werden Bindemitteln für Pulverlacke aus mindestens zwei radikalisch oder ionisch copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren sowie üblichen Startern und Reglern in überkritischen Fluiden hergestellt, wobei die Polymerisation in homogener Phase durchgeführt wird, nach Reaktionsende entweder Zusammensetzung oder die Phasenparameter der Mischung geändert werden, so dass mindestens zwei Phasen mit überkritischem Fluid erhalten werden, und die überwiegend Polymer enthaltende Phase abgetrennt und durch Entspannen das Polymer als Pulver von dem sc Fluid abgetrennt wird oder die Polymerphase unter überkritischen Phasenbedingungen zum Pulverlack weiterverarbeitet wird.

## **"Verfahren zur Herstellung von Pulverlackzusammensetzungen"**

Die Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren für Polymere insbesondere von Bindemitteln für Pulverlacke sowie von Pulverlacken, die gelöst in überkritisch fluider Phase hergestellt werden.

Herstellungsverfahren von Polymeren unter Verwendung von Lösungsmitteln in überkritischem (sc) Zustand, insbesondere von sc CO<sub>2</sub>, sind in der Literatur schon bekannt. Dabei werden Monomere oder Oligomere in überkritischen Lösungsmitteln gelöst und danach zur Reaktion gebracht. Die dabei entstehenden Polymere sind üblicherweise in dem überkritischen Lösungsmittel nicht löslich und bilden Zweiphasensysteme. Dabei können mit diesem Herstellungsverfahren hohe Molekulargewichte erzielt werden. Solche Verfahren sind schon beschrieben, z.B. in der US 5 328 972, bei der aber nur circa 20 Gew.% Monomere in sc CO<sub>2</sub> vorhanden sind, in EP 0 735 051, die ein Verfahren zur Polymerisation in überkritischen Lösungsmitteln beschreibt, bei dem Homo- oder Copolymere von thermoplastischen Harzen hergestellt werden, in EP 0 220 603, bei der in sc CO<sub>2</sub> pulverförmige Polymerisate auf Basis von speziellen ungesättigten Vinylverbindungen hergestellt werden. Bei diesen Verfahren, die im Prinzip einen hohen Anteil an überkritischen Lösungsmitteln, im speziellen CO<sub>2</sub> verwenden, ist bekannt, dass entstehende Polymerisate bei den geforderten Reaktionsumsätzen nicht mehr homogen in der fluiden Phase gelöst sind. Nachteilig ist bei Reaktionen in dieser Phase (Emulsionpolymerisation, Dispersionspolymerisationen) in überkritischen Medien die Verwendung von teuren Stabilisatoren. Außerdem können Schwierigkeiten in der Kontrolle und Führung der Reaktion auftreten.

Weiterhin sind Verfahren bekannt, in denen Polymere mittels eines Lösungsmittels in überkritischem Zustand, z.B. sc CO<sub>2</sub>, unter Druck und erhöhter Temperatur verflüssigt werden, wobei in der entstehenden viskosen Phase gegebenenfalls Härter und Additive in die Mischung eingebracht werden können und die unter Druck stehende Mischung dann entspannt wird, um pulverförmige Materialien und Pulverlacke zu erhalten. Beispiele für solche Verfahren sind in EP 669 858, WO 99/24 493, sowie EP 0 744 992 beschrieben, in der ein Verfahren zur Herstellung von Partikeln bzw. Pulvern beschrieben wird, unter Entspannen einer viskosen Mischung aus der zu pulverisierenden Substanz und eines überkritischen Lösungsmittels.

Diese Verfahren arbeiten nach der Reihenfolge, dass das Polymer bzw. die einzelnen Komponenten einer Polymermischung aufgeschmolzen werden müssen, mit überkritischem Lösungsmittel beaufschlagt und homogenisiert werden, und nach eventuellem Zufügen von weiteren Komponenten nach einem Entspannungsschritt das entsprechende Pulver erhalten wird. Ein bekannter Nachteil sind die erneuten Verfahrensschritte des Aufschmelzens und Homogenisierens des Harzmaterials mit dem überkritischem Lösungsmittel. Damit ist eine thermische Belastung verbunden, die bei Verwendung von reaktiven Komponenten zu Nebenreaktionen und damit zum Unbrauchbarwerden des Materials führen kann.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem ausgehend von radikalisch oder ionisch polymerisierbaren Monomeren, die in sc Fluiden homogen gemischt werden können, ein homogen gelöstes Polymer erzeugt und dieses aus der überkritischen Phase abgetrennt wird.. Eine weitere Aufgabe ist die Bereitstellung eines Verfahrens, bei dem nach der Herstellung des Polymeren dieses ohne Verlassen des überkritischen Phasenzustands direkt weiterverarbeitet und im fluiden Zustand Härter, Additive und weitere Komponenten untergemischt und danach die viskose/fluide Mischung entspannt wird, um einen pulverförmigen, nicht vernetzten Pulverlack zu erhalten.

Es hat sich gezeigt, dass die Aufgabe gelöst werden kann durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln für Pulverlacke aus mindestens zwei radikalisch oder ionisch copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren sowie üblichen Startern und Reglern in sc Fluiden, dadurch gekennzeichnet, dass

- die Polymerisation in homogener Phase durchgeführt wird,
- nach Reaktionsende entweder der Gehalt an sc Fluid erhöht wird oder die Phasenparameter (Druck, Temperatur) der Mischung geändert werden, so dass mindestens zwei Phasen mit überkritischem Fluid erhalten werden, eine mit sc Fluid gesättigte Polymerphase (I) und eine zweite im wesentlichen sc Fluid und Monomer enthaltende Phase (II), und
- die Polymerphase abgetrennt und durch Entspannen das Polymer als Pulver von dem sc Fluid abgetrennt wird.



Eine weitere Ausführungsform der Erfindung trennt von den beiden überkritischen Phasen die Phase II Monomere/sc Fluid ab, mischt die verbleibende homogene Phase I Polymer/ sc Fluid mit weiteren Komponenten wie Additiven, Hilfsstoffen und Härtern bei einer Temperatur, bei der keine Vernetzungsreaktionen auftreten, und die  
5 entstehende fluide Mischung wird durch Entspannen des sc Fluids in einen pulverförmigen Feststoff überführt.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung führt die abgetrennte Phase aus nicht umgesetzten Monomeren/sc Fluid in die Reaktionsmischung zur Polymersation zurück.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung entspannt die sc Phase I nicht gegen Luft,  
10 sondern führt eine Entspannung in eine organische Flüssigkeit oder Wasser durch.

Als überkritische (sc) Fluide werden im folgenden Gase, Dämpfe, Flüssigkeiten oder Gemische dieser Substanzen verstanden, die sich unter den angewendeten physikalischen Bedingungen in einem nahe- bzw. überkritischen Zustand befinden, und  
15 in denen die Monomere, Additive, Polymere und weiteren Komponenten der Polymerisationsreaktion homogen enthalten sein können. Phasen aus sc Fluiden und Monomeren, Polymeren oder weiteren Komponenten werden als sc Phasen bezeichnet. In dem erfindungsgemäßen Verfahren können verschiedene Gase oder Flüssigkeiten bei Reaktionstemperatur als sc Fluid eingesetzt werden, z.B.  
20 Kohlendioxid, Distickstoffoxid; Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan, Ethylen, Propan, Propylen, Butan, Cyclohexan, Toluol, Benzol; Äther, wie Dimethylether, Tetrahydrofuran; Ketone, wie Aceton, MEK, Halogenkohlenwasserstoffe, wie  $\text{CClF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ; Alkohole oder Ammoniak. Insbesondere sind jedoch unter den Polymerisationsbedingungen nicht-reaktive Fluide geeignet, insbesondere Methan,  
25 Ethan, Propan, Butan, Distickstoffoxid, Dimethylether und Kohlendioxid, ganz besonders bevorzugt sind nicht brennbare Substanzen insbesondere Kohlendioxid oder Distickstoffoxid. Auch Mischungen aus zwei oder mehreren der Komponenten können verwendet werden.

30 Als polymerisierbare Monomere sind beispielsweise radikalisch polymerisierbare ungesättigte Monomere, wie Styrol, Vinyltoluol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Methoxystyrol, p-tert. Butylstyrol; lineare oder verzweigte Vinylester von aliphatischen Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Versatricsäurevinylester; Vinylether, wie Methyl-, Ethylvinylether; (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid; Ester und Amide von  $\alpha$ ,  $\beta$ -  
35 ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, wie Crotonsäure, Isocrotonsäure,

Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Tetrahydrophthalsäure; verzweigte oder unverzweigte Alkyl(meth)acrylate, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl- oder iso-Propyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, isomere Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, isomeres Octyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Dodecyl-  
5 (meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat; alicyclische C<sub>5</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkyl(meth)-Acrylester wie Cyclopentyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Methylcyclohexyl(meth)acrylat, isobornyl(meth)acrylat, Norbornyl(meth)acrylat, tert-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat; oder funktionalisierte Monomere, wie Glycidyl(meth)acrylat, 1,2-Epoxybutyl(meth)acrylat, 2,3-Epoxycyclopentyl(meth)acrylat, (Meth)allyl  
10 glycidylether, 3,4-Epoxy-1-vinylcyclohexan, Hydroxyethyl(meth)acrylat, isomeres Hydroxypropyl(meth)acrylat, Butandiolmonoacrylat, Hydroxyhexylacrylat, Hydroxyoctylacrylat, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamid, isomeres Hydroxybutyl(meth)acrylat; Umsetzungsprodukte von Glycidyl(meth)acrylat mit Essigsäure, Propionsäure, Butansäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Aconitsäure,  
15 Halbester von Malein- oder Fumarsäure, N-Alkoxyalkyl(meth)acrylamid, wie N-Methylol(meth)acrylamid usw. geeignet. Geeignete copolymerisierbare Monomere sind beispielsweise in der DE 199 09 944 beschrieben. Die entsprechenden Monomere sollen im wesentlichen ethylenisch monofunktionell sein und zu linearen Polymeren führen. Im Einzelfall können auch geringe Anteile von difunktionellen Monomeren  
20 vorhanden sein. Die Monomere können entsprechend den gewünschten Eigenschaften des Polymers ausgewählt werden. Werden nur nicht zusätzlich funktionalisierte Monomere ausgewählt, werden nicht vernetzende Polymere erhalten, bevorzugt sollen Anteile der Monomere jedoch weitere funktionelle Gruppen, wie Epoxidgruppen, OH-Gruppen, Carboxylgruppen usw. enthalten, so dass vernetzbare Polymere erhalten  
25 werden. Je nach Auswahl der funktionalisierten Monomeren können fremdvernetzende oder selbstvernetzende Bindemittel erhalten werden. Dabei ist darauf zu achten, dass unter den Reaktionsbedingungen der Polymerisation eine Reaktion mit dem sc Fluid bzw. mit der komplementären reaktiven Gruppe vermieden wird.

30 Insbesondere ist es zweckmäßig, für Pulverlackanwendungen eine Glasübergangstemperatur der Polymeren (T<sub>g</sub>) von > + 30 °C (bestimmt über DSC, Differential Scanning Calorimetry), insbesondere > + 40 °C zu erhalten. Die T<sub>g</sub> kann über die Auswahl der Monomere beeinflusst werden. Geeignete Zusammensetzungen sind in der Literatur schon beschrieben und können vom Fachmann entsprechend  
35 ausgewählt und angepasst werden.

Als Initiatoren für die Polymerisation in sc Fluid können die bekannten radikalischen oder ionischen Initiatoren eingesetzt werden. Beispiele für solche Initiatoren sind Azoverbindungen wie Azobisisobutyronitril (AIBN), Peroxide wie Benzoylperoxid, tert-Butylhydroperoxid, tert-Amylperbenzoat, Di-tert butylperoxid, Peroxyameisensäure oder andere per-Säuren, chlor- und fluorbasierende Perverbindungen, die im sc Medium löslich sind, wie Trichloracetylperoxyd, Bis (perfluor-2-Propoxypropionyl)peroxyd sowie  $H_2O_2$ . Man kann die Aktivierungsenergie des Peroxidzerfalls herabsetzen und damit die Zerfallsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen erhöhen durch Zusatz von Reduktionsmitteln. Beispiele dafür sind Natriumhyposulfit; leicht enolisierbare Carbonylverbindungen, wie Ascorbinsäure, Hydroxyaceton; Metallionen, wie  $Cu^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ; Amine, wie N,N-Dialkylanilin. Weiterhin können gegebenenfalls andere Additive enthalten sein, z.B. Regler wie Co-Complexe, Mercaptane, Inhibitoren usw., bevorzugt sollen jedoch der Mischung keine Emulgatoren zugesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymeren bestehen bevorzugt aus mindestens drei copolymerisierbaren Monomeren, wobei bevorzugt mindestens ein Monomer zusätzlich zu der ungesättigten Gruppe noch eine weitere unter den Polymerisationsbedingungen stabile reaktive Gruppe aufweist.

Gegebenenfalls kann es zweckmäßig sein, dem sc Fluid Anteile von einem oder mehreren organischen Cosolventien zuzusetzen, um eine verbesserte Verträglichkeit von Polymer, Monomer und sc Fluid zu erreichen. Die Auswahl ist auf die Monomerzusammensetzung abzustimmen. Beispiele dafür sind Ketone, wie Aceton, Methylisobutylketon, Methylethylketon; Alkohole, wie Ethanol, iso-Propanol, Butanol; Ether, wie Diethylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran; Ester, wie Butylacetat, Ethylacetat oder aromatische Lösungsmittel. Die Cosolventien sollen einen niedrigen Siedepunkt aufweisen und ihr Anteil soll maximal 20 Gew.% des sc Fluids betragen, bevorzugt maximal 10 %.

Die Monomere werden mit dem sc Fluid unter den Verfahrensbedingungen homogen vermischt oder nach Mischung in den überkritisch homogenen Zustand überführt, gegebenenfalls weitere Additive und Initiatoren sowie Anteile von Cosolventien zugesetzt und homogen vermischt und danach die Polymerisationsreaktion gestartet. Dabei kann die Reaktion durch erhöhte Temperatur gestartet werden oder durch

andere Verfahren, wie z.B. durch UV-Strahlung oder Zusatz von Redox-Katalysatoren. Die entsprechenden Bedingungen sind bekannt und werden entsprechend dem eingesetzten Initiator ausgewählt.

- 5 Der Gehalt der Mischung an sc Fluid, z.B. bevorzugt CO<sub>2</sub>, kann bis zu 75 Gew.% betragen, bevorzugt bis zu 37,5 Gew. %, insbesondere bis zu 25 Gew. % enthalten. Bei einem höheren Gehalt an sc CO<sub>2</sub> ist im allgemeinen die Löslichkeit des Polymeren gering, so dass nur ein geringer Umsatz erhalten werden kann. Wird der Gehalt an sc CO<sub>2</sub> zu gering gewählt, ist eine erhebliche Viskositäts-  
10 zu bemerken und eine vorteilhafte Molekulargewichtsverteilung nur schwierig sicherzustellen. Die Reaktionszeit beträgt zwischen 5 – 240 Minuten, insbesondere zwischen 10 und 150 Minuten.

- Temperatur und Druck der Reaktionsmischung sollen oberhalb des kritischen Punktes  
15 des sc Fluids liegen, im Falle von sc CO<sub>2</sub> oberhalb von 31,4 °C und 72,9 bar. Für andere sc Fluide sind die entsprechenden Werte in der Literatur beschrieben. Die Temperatur wird soweit angehoben, dass eine ausreichende Polymerisationsgeschwindigkeit der Monomere erzielt wird, beispielsweise zwischen 70 und 250 °C, insbesondere zwischen 80 und 200 °C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 150 °C.  
20 Der Druck der Reaktionsmischung liegt oberhalb des kritischen Drucks des sc Fluids. Er kann gegebenenfalls bis zu 2000 bar betragen, bevorzugt ist jedoch ein Druck zwischen 80 und 450 bar, insbesondere bis zu 350 bar.

- Das Zahlenmittel des Molekulargewicht ( $M_w$ ) des Polymeren wird zwischen 2.000 und  
25 12.000 eingestellt, insbesondere zwischen 3.000 und 9.000. Die Reaktion wird soweit geführt, dass eine homogene Mischung des entstehenden Polymeren in der Mischung aus den Monomeren und sc Fluid sichergestellt ist. Der Umsatz kann zwischen 25 und 100 % betragen, bevorzugt liegt er zwischen 40 und 95 %. Die Reaktionsmischung soll homogen sein, d.h. sc Fluid, gegebenenfalls zusätzliche Lösungsmittel, Monomer-  
30 mischung und Polymer bilden eine Phase. Die Homogenität kann durch Messen der Trübung, durch Sichtkontrolle der Mischung oder durch spektroskopische Messung festgestellt werden. Sie ist auch vom Druck der Reaktionsmischung abhängig. Die Reaktion wird vor Auftreten von Inhomogenität, d.h. dem Ausfällen des Polymeren beendet, z.B. durch Absenken der Temperatur, Absenken des Drucks, durch Zusatz  
35 von sc Fluid oder durch Kombinationen dieser Maßnahmen. Die Mischung befindet sich

noch im sc Zustand, jedoch können nach Beendigung der Reaktion auch Inhomogenitäten auftreten. Das entstehende Polymere weist eine enge Molekulargewichtsverteilung und eine niedrige Dispersität  $D$  ( $M_w : M_n$ ) auf, im allgemeinen  $D < 3$ , insbesondere  $D < 2$ .

5

Nach Reaktionsende kann der Druck vermindert und die Temperatur gesenkt werden. Beispielsweise kann die Reaktionsmischung durch Versprühen direkt in ein Polymerpulver überführt werden. Dabei werden im allgemeinen andere vorhandene flüchtige Bestandteile mit in die Gasphase überführt und entfernt. Es wird dann direkt  
10 ein Polymerpulver erhalten. Es ist möglich, dieses Pulver weiteren Verfahrensschritten zu unterwerfen, z.B. einer Behandlung im Vakuum, um den Restgehalt an flüchtigen Bestandteilen zu vermindern.

15

Bevorzugt ist es jedoch möglich, in der Reaktionsmischung eine Phasentrennung in mehrere, bevorzugt zwei sc Phasen zu erzeugen. Das kann durch Änderung der Temperatur und/oder Änderung des Drucks erreicht werden, oder zu der Mischung wird weiteres sc Fluid zugegeben, wobei eine Phasentrennung auftreten kann, d.h. es entsteht eine fluide Phase I, überwiegend bestehend aus Polymer und sc Fluid, sowie eine weitere fluide Phase II überwiegend bestehend aus Monomeren und sc Fluid. Die  
20 Phase I mit den Polymeren wird abgetrennt. Diese noch sc Fluid und gegebenenfalls Anteile von Cosolventien oder Monomeren enthaltende Phase kann nach bekannten Verfahren weiterverarbeitet werden. Beispielsweise kann durch Entspannen, wie oben beschrieben, das sc Fluid abgetrennt werden. Dabei werden im allgemeinen auch die Cosolventien und andere flüchtige Bestandteile vom Polymerpulver durch die Trennung  
25 mit dem sc Fluid abgetrennt.

30

Gegebenenfalls ist es möglich, die abgetrennte Phase I aus Polymer/sc Fluid, im Bedarfsfall erneut einmal oder mehrmals mit einer Menge sc Fluid zu versetzen, zu mischen und gegebenenfalls zu lösen. Durch jeweiliges Entfernen und Entspannen des sc Fluids können verbleibende Monomere oder Cosolventien aus dem Polymeren entfernt werden. Es ist auch möglich, die Phase I und eine Phase aus einem gleichen oder anderen sc Fluid kontinuierlich im Gegenstromverfahren zu extrahieren und so Monomere und/oder Begleitprodukte abzutrennen.



Die Polymerisationsreaktion kann batchweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform führt die abgetrennte Phase II aus Monomeren/ sc Fluid in die Reaktionsmischung zurück, insbesondere in einer kontinuierlichen Verfahrensweise. Dabei werden die verbrauchten Reaktionsteilnehmer, z.B. Monomere oder Initiatoren mit einem entsprechenden aliquoten Anteil wieder zugesetzt oder das sc Fluid wird vor einer erneuten Verwendung erst von Begleitstoffen gereinigt.

Die Reaktion kann dabei in geeigneten Reaktionsgefäßen, z.B. einem batch-Reaktor, einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel, einer Rührkesselkaskade oder einem Strömungsrohrreaktor durchgeführt werden, die mit den notwendigen Dosier-, Temperatur-, Druck- und Steuereinrichtungen versehen sind.

Eine weitere, besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine Abtrennung der sc Phase I und eine kontinuierlichen Weiterführung des Prozesses zum Herstellen eines Pulverlackes unter überkritischen Verfahrensbedingungen.

Die erhaltene Phase I Polymer/sc Fluid kann dabei mit zusätzlichem sc Fluid gemischt werden. Diese Mischung („Prozessmischung“) kann nach bekannten Verfahren mit weiteren Komponenten, die zur Verwendung im Pulverlack geeignet sind, versetzt werden. Beispiele für solche Komponenten sind Härter, Additive, wie Stabilisatoren, Verlaufsmittel, Entgasungsmittel, Farbstoffe, gegebenenfalls auch Pigmente. Solche Substanzen sind in der Literatur schon beschrieben und sie können entsprechend dem gegebenen Verwendungszweck des Pulverlackes ausgesucht und zugesetzt werden.

Diese Komponenten können direkt in die Prozessmischung eindosiert werden, gegebenenfalls ist es auch möglich, polymere Komponenten in Form einer Mischung mit gleichen oder anderen sc Fluiden in der Viskosität abzusenken und dann in die Prozessmischung zu dosieren, wie z.B. in der WO 99/24493 beschrieben. Das Mischen kann mit an und für sich bekannten Vorrichtungen und Verfahren, z.B. statischen Mischen erfolgen. Weitere Möglichkeiten zum Homogenisieren sind z.B. Ultraschallquellen oder eine Mischung kann durch eine geeignete Strömungsführung erzeugt werden, z.B. durch Tangentialströmungen, Jetströmungen oder Prallströmungen. Solche Verfahren sind beispielsweise in der WO 95/21 688 oder in der WO 99/24 493 beschrieben.

Eine besondere Ausführungsform setzt der Prozessmischung einen Härter zu, der bevorzugt vor dem Mischen mit den Polymeren auch mit sc Fluid gemischt werden kann. Dabei entstehen fremdvernetzende Lacksysteme. Härter für Pulverlackbindemittel sind schon allgemein bekannt. Beispielsweise handelt es sich um feste niedermolekulare oder polymere Verbindungen, die zwei oder mehr Carboxylgruppen oder Anhydridgruppen pro Molekül aufweisen. Weitere Beispiele sind carboxyfunktionelle Oligo- und Polyester oder Oligo- und Polyurethane. Die Härterkomponente ist gegebenenfalls auf die entsprechenden reaktiven Gruppen des Polymeren abzustimmen. Die Temperatur der Mischung Härter/Polymer soll unterhalb der Reaktionstemperatur der Vernetzungsreaktion liegt. Die Viskosität der Prozessmischung kann über die Menge an sc Fluid beeinflusst werden.

Der anschließende Verfahrensschritt der Entspannung der Prozessmischung zum Pulverlack kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen. Beispielsweise kann die Mischung durch eine Düse in einem kurzen Zeitraum entspannt werden oder es wird innerhalb eines Druckbehälters eine zeitabhängige Entspannung durchgeführt. Durch die Entspannung werden die entstehenden Teilchen unter ihre Erstarrungstemperatur abgekühlt und die während des Entspannungsvorgangs entstehende primäre Teilchengrößenverteilung bleibt erhalten, da ein nachträgliches Sintern der Pulver vermieden wird. Durch geeignete Wahl der Verfahrensparameter, z.B. Druck, Temperatur, Durchflussrate, Düsenart, Düsendurchmesser, Viskosität, Konzentration der unter Druck stehenden Lösung, kann die Teilchengröße der Pulverlackteilchen beeinflusst werden. Diese Teilchen weisen im allgemeinen einen Durchmesser von 1 bis 150  $\mu\text{m}$  auf, bevorzugt sind Teilchengrößen unter 50  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 10 und 30  $\mu\text{m}$ .

Mit dem Entfernen des sc Fluid ist es möglich, weitere in der Mischung gegebenenfalls enthaltene flüchtige Bestandteile zu entfernen.

Eine weitere Ausführungsform versprüht die Prozessmischung nicht in eine Gasatmosphäre, sondern das Zerstäuben erfolgt in eine flüssige Phase, z.B. in eine wässrige Phase. Dabei könne in dieser flüssigen Phase ggf. Additive enthalten sein. Es wird so eine, bevorzugt wässrige, Aufschlämmung eines pulverförmigen Materials erhalten.

In den Zeichnungen werden beispielhaft Varianten der Prozessführung dargestellt.

Figur 1 zeigt die Herstellung eines Polymeren im Reaktor in homogener Phase, die Trennung von der Phase II aus Monomer/sc Fluid und die Abtrennung des Polymerpulvers. Figur 2 zeigt einen erweiterten Prozess mit dem zusätzlichen Schritt der Zugabe von Härtern und Additiven, bei dem als Produkt ein vernetzbarer Pulverlack entsteht. Figur 3 zeigt einen Prozess, wobei das Reaktionsmedium über Extraktion von Restmonomeren und Begleitstoffen getrennt wird und das überkritische Fluid ebenfalls im Kreislauf gefahren wird. Als Produkt entsteht nach Zumischen von weiteren Komponenten ein Pulverlack.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Durch eine entsprechende apparative Anordnung ist es möglich, kostenintensive Verfahrensschritte, wie Entspannen, Druckaufbau, Auflösen der Polymere oder Polymere belastende Schritte wie Erwärmen, Aufschmelzen als Verfahrensschritt zu vermeiden. Durch das Zufügen bzw. Abtrennen von sc Fluid oder Ändern der Prozessparameter ist es möglich, das Phasenverhalten während des Herstellungsprozesses zu beeinflussen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere bestehen aus mindestens zwei, insbesondere drei oder mehr copolymerisierbaren Monomeren, wobei besonders bevorzugt mindestens ein Monomer eine weitere unter den Polymerisationsbedingungen stabile reaktive Gruppen enthält. Durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren der Polymere in homogener Phase wird eine besonders günstige Molekulargewichtsverteilung erhalten mit einer Dispersität bevorzugt  $D < 2$ . Solche Harze sind insbesondere auch als Pulverlackbindemittel geeignet.

Durch den Einsatz von sc Fluid können die für eine Reaktionsführung erforderlichen Viskositäten gesenkt werden, so dass die Polymersiationsreaktion bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden können. Damit gelingt ein schonendes Herstellungsverfahren für Bindemittel und Polymere, die für verschiedene Anwendungszwecke weiterverarbeitet werden können. Diese Mischungen können ohne Entspannen des sc Fluids als Polymer/sc Fluid zu Pulverlack weiterverarbeitet werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Pulverlacke können beispielsweise als Überzugsmittel für die industrielle Beschichtung eingesetzt werden, wobei sie



dekorative Zwecke und/oder Schutzwirkung, z.B. gegen Korrosion, aufweisen können. Sie können als Klarlack eingesetzt werden oder z.B. mit Pigmenten oder Farbstoffen vermischt als Füller oder als Basis- oder Decklack. Die Dicke der Beschichtung kann zwischen 10 und 250  $\mu\text{m}$  betragen, insbesondere soll die Beschichtungsdicke unter 50  $\mu\text{m}$  sein. Die erfindungsgemäß hergestellten Pulverlacke eignen sich für die Lackierung von industriellen Gütern, z.B. von Möbeln, Fassadenbeschichtungen, Elektrogeräten und Automobilteilen.

### Beispiel 1

Eine Mischung von 15,0 g Hydroxypropylmethacrylat, 13,2 g Methylmethacrylat, 1,8 g Styrol, 2,5 g Dodecylmercaptan und 0,09 g Di-tert-butylperoxid als Initiator werden in einem Autoklaven 1 Stunde mit 4,8 g CO<sub>2</sub> gemischt (T=0 °C, p=200 bar). Die Mischung wird in ein auf 120 °C vorgeheiztes Reaktionsgefäß, das druckstabil ist, überführt. Die Reaktion (T=120 °C, p=350 bar, sc CO<sub>2</sub>) startet mit der Überführung der Mischung in das Reaktionsgefäß. Die Reaktionsmischung ist homogen während der Reaktionsdauer. Nach 150 Minuten wird die Reaktion durch Ablassen der Reaktionsmischung aus dem Reaktionsgefäß, d.h. Temperaturerniedrigung auf Raumtemperatur und Entspannen, abgebrochen. (ca 13 Gew.-% CO<sub>2</sub> bezogen auf die Reaktionsmischung)

Der Monomerumsatz beträgt 90 %. Die Restmonomere und flüchtigen Bestandteile verdampfen beim Entspannen und Abdampfen des CO<sub>2</sub> und man erhält ein festes Polymeres. Das Polymer hat ein M<sub>N</sub> von 2900 g/mol, ein M<sub>W</sub> von 4900 g/mol, der Polymolekularitätsindex beträgt 1,7.

Die OH-Zahl beträgt 180 mg KOH/g Festharz.

### Beispiel 2

Eine Mischung von 15,0 g Glycidylmethacrylat, 6,6 g Methylmethacrylat, 6,6 g iso-Bornylmethacrylat, 1,8 g Styrol, 2,5 g Dodecylmercaptan und 0,09 g Di-tert-butylperoxid als Initiator werden in einem Autoklaven 1 Stunde mit 4,8 g CO<sub>2</sub> gemischt (T=0 °C, p=200 bar). Die Mischung wird in ein auf 120 °C vorgeheiztes Reaktionsgefäß, das druckstabil ist, überführt. Die Reaktion (T=120 °C, p=350 bar) startet mit der Überführung in das Reaktionsgefäß. Die Reaktionsmischung ist homogen. Nach 240 Minuten wird die Reaktion durch Entspannen und Ablassen der Reaktionsmischung aus dem Reaktionsgefäß abgebrochen.

Der Monomerumsatz beträgt 90 %. Es wird ein festes Pulver erhalten. Das Polymer hat ein M<sub>N</sub> von 2600 g/mol, ein M<sub>W</sub> von 4300 g/mol und einen Polymolekularitätsindex von 1,65.

Die T<sub>g</sub> beträgt ca. 30 – 50 °C.

### Beispiel 3

Eine Mischung von 12,5 g Glycidylmethacrylat, 11,0 g Methylmethacrylat, 1,5 g Styrol, 2,1 g Dodecylmercaptan, 4,6 g Aceton und 0,15 g Azobisisobutyronitril als Initiator werden in einem Autoklaven 1 Stunde mit 17,2 g CO<sub>2</sub> gemischt (T=0 °C, p=200 bar).

Die Mischung wird in ein auf 80 °C vorgeheiztes Reaktionsgefäß, das druckstabil ist, überführt. Die Reaktion (T=80 °C, p=1000 bar) startet mit der Überführung in das Reaktionsgefäß. Die Reaktionsmischung ist homogen, was durch visuelle Beobachtung festzustellen ist. Nach 140 Minuten wird die Reaktion durch Entspannen und Ablassen der Reaktionsmischung aus dem Reaktionsgefäß abgebrochen. (ca 35 Gew.-% CO<sub>2</sub> bezogen auf die Reaktionsmischung ).

Der Monomerumsatz beträgt 76 %. Restmonomere, Aceton und flüchtige Bestandteile verdampfen beim Entspannen und Abdampfen des CO<sub>2</sub> und man erhält ein festes Polymer. Bei Bedarf kann das Pulver erneut mit 10 g CO<sub>2</sub> bei 200 bar und 40 °C homogenisiert und erneut entspannt werden. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen wird dabei verringert. Das Polymer hat ein M<sub>N</sub> von 5600 g/mol und ein M<sub>W</sub> von 7700 g/mol. Das Polymer enthält 50,5 Gew.-% reaktive GMA-Einheiten.

### Beispiel 4

Eine Mischung von 15,0 g Glycidylmethacrylat, 13,2 g Methylmethacrylat , 1,8 g Styrol, 2,5 g Dodecylmercaptan und 0,09 g Azobisisobutyronitril als Initiator werden in einem Autoklaven 1 Stunde mit 4,8 g CO<sub>2</sub> gemischt (T=0 °C, p=200 bar). Die Mischung wird in ein auf 80 °C vorgeheiztes Reaktionsgefäß, das druckstabil ist, überführt. Die Reaktion (T=80 °C, p=300 bar) startet mit dem Füllen des Reaktionsgefäßes. Die

Reaktionsmischung ist homogen, was durch visuelle Beobachtung festzustellen ist. Nach 180 Minuten wird die Reaktion durch Ablassen der Reaktionsmischung aus dem Reaktionsgefäß abgebrochen, wobei der Druck erniedrigt und die Temperatur abgesenkt wird.

Der Monomerumsatz beträgt 90 %. Man erhält ein festes Polymer. Das Polymer hat ein M<sub>N</sub> von 4500 g/mol, ein M<sub>W</sub> von 6100 g/mol und der Polymolekularitätsindex beträgt 1,35. Das Polymer enthält 50,6 Gew.-% reaktive GMA-Einheiten.

### Beispiel 5

Eine Mischung von 15,0 g Glycidylmethacrylat, 13,2 g Methylmethacrylat, 1,8 g Styrol, 2,5 g Dodecylmercaptan und 0,09 g Azobisisobutyronitril als Initiator werden in einem Autoklaven 1 Stunde mit 4,8 g CO<sub>2</sub> gemischt (T=0 °C, p=200 bar). Die Mischung wird in ein auf 100 °C vorgeheiztes Reaktionsgefäß, das druckstabil ist, umgefüllt. Die Reaktion (T=100 °C, p=300 bar) startet mit dem Füllen des Reaktionsgefäßes. Die Reaktionsmischung ist homogen, wie durch visuelle Beobachtung festzustellen ist. Nach 180 Minuten wird die Reaktion durch Entspannen auf Normaldruck und Abdampfen des CO<sub>2</sub> abgebrochen. Der Monomerumsatz beträgt 80 %. Die flüchtigen Bestandteile verdampfen beim Entspannen und Abdampfen des CO<sub>2</sub> und man erhält ein festes Polymer. Das Polymer hat ein M<sub>N</sub> von 4400 g/mol, ein M<sub>W</sub> von 6200 g/mol und einen Polymolekularitätsindex von 1,4. Die T<sub>g</sub> beträgt zwischen 40 bis 55 °C.

### Beispiel 6

Eine Mischung von 10,0 g Glycidylmethacrylat, 17,2 g Methylmethacrylat, 1,7 g iso-Bornylmethacrylat, 1,3 g Styrol, 2,5 g Dodecylmercaptan und 0,09 g Azobisisobutyronitril als Initiator werden in einem Autoklaven 1 Stunde mit 10,0 g CO<sub>2</sub> gemischt (T= 40 °C, p=200 bar). Die Mischung wird in ein auf 100 °C vorgeheiztes Reaktionsgefäß, das druckstabil ist, umgefüllt. Die Reaktion (T=100 °C, p=300 bar) startet mit dem Füllen des Reaktionsgefäßes. Die Reaktionsmischung ist homogen, was durch visuelle Beobachtung festzustellen ist. Nach 100 Minuten wird die Reaktion durch Ablassen der Reaktionsmischung aus dem Reaktionsgefäß abgebrochen, wobei der Druck erniedrigt und die Temperatur abgesenkt wird (ca. 23 Gew.-% CO<sub>2</sub> bezogen auf die Reaktionsmischung).

Der Monomerumsatz beträgt 85 %. Die Restmonomere verdampfen beim Entspannen und Abdampfen des CO<sub>2</sub> und man erhält ein festes Polymerpulver. Das Polymer enthält 33,5 Gew.-% reaktive GMA-Einheiten.

### Beispiel 7 (Herstellung eines Pulverlacks)

Ein Polymer nach Beispiel 2 wird hergestellt.

Die Reaktionsmischung mit Polymer wird durch Absenken des Drucks auf 150 bar in zwei fluide Phasen getrennt. Es entsteht eine Phase (I) Polymer / sc Fluid und eine Phase (II) Monomer / sc Fluid. Phase (II) wird abgetrennt und danach verworfen. Zu Phase (I) werden 20 Gew.-% eines Anhydrid-Härters (Additol VXL 11381, Vianova Resins AG) sowie 0,5 Gew.-% eines handelsüblichen Lichtschutzmittels (auf Basis eines sterisch gehinderten Amins) zudosiert, mit CO<sub>2</sub> auf ca 35 Gew.-% (bezogen auf Polymer/ Härter) versetzt und im statischen Mischer homogen gemischt (T=100 °C, p = 150 bar). Danach wird die viskose Mischung durch eine Hochdruckdüse (d=0,8 mm) in einen Sprühturm entspannt. Die Temperatur im Sprühturm liegt bei 35 – 40 °C . Es entsteht ein Pulverlack mit einer mittleren Teilchengröße von ca. 25 µm.

### Beispiel 8 (Herstellung eines Pulverlacks)

Ein Polymer nach Beispiel 2 wird hergestellt.

Die Reaktionsmischung mit Polymer wird durch Zusatz von sc CO<sub>2</sub> (30 Gew.-% auf Mischung) in zwei fluide Phasen getrennt eine Phase (I) Polymer / sc Fluid und eine Phase (II) Monomer/sc Fluid. Die Temperatur wird dabei auf 90 °C gesenkt und Phase (II) abgetrennt und danach verworfen. Zu Phase (I) werden bei beibehalten der physikalischen Bedingungen 20 Gew.-% eines Anhydrid-Härters (Additol VXL 11381, Vianova Resins AG) sowie 0,5 Gew.-% eines handelsüblichen Lichtschutzmittels ( auf Basis eines sterisch gehinderten Amins) zudosiert, mit CO<sub>2</sub> auf ca 30 Gew.-% (bezogen auf Polymer/ Härter) versetzt und im statischen Mischer homogen gemischt (T= 100 °C , p=150 bar). Danach wird die viskose Mischung durch eine Hochdruckdüse (d=0,8 mm) in einen Sprühturm entspannt. Die Temperatur im Sprühturm liegt bei 35 – 40 °C . Es entsteht ein Pulverlack mit einer mittleren Teilchengröße von ca. 25 µm.

### Beispiel 9 (Herstellung eines Pulverlackes)

Ein Polymer nach Beispiel 2 wird hergestellt und in einer Anlage nach Figur 2 verarbeitet. Die Reaktionsmischung wird durch Absenken des Druckes auf 150 bar im

Abscheider A in zwei Phasen getrennt. Es entsteht eine Phase (I) Polymer/sc Fluid und eine Phase (II) Monomer/sc Fluid. Phase (II), die an Monomeren angereichert ist, wird abgezogen. Phase (I) wird mit einer Pumpe P1 zum statischen Mischer M gefördert. Im Vorlagebehälter V2 wird ein Anhydrid-Härter bei einer Temperatur von 120 °C

5 aufgeschmolzen. Mit einer Pumpe P2 wird die Schmelze des Härters zum statischen Mischer gefördert. Die Pumpen P1 und P2 werden so eingestellt, dass im statischen Mischer ein Massenstromverhältnis von Polymer/ Härter von 80/20 vorliegt. Zusätzlich wird e-sc Fluid im Massenverhältnis 1:1 (bezogen auf Masse Polymer plus Masse Härter) aus der Vorlage V1 mit einem Membrankompressor P3 zum statischen Mischer  
10 gefördert. Das sc Fluid wird dabei im Wärmetauscher W auf 120 °C aufgeheizt. Im statischen Mischer werden die Massenströme bei 120 °C und 150 bar intensiv durchmischt und die CO<sub>2</sub>-haltige Schmelzemischung mit einer Hohlkegeldüse (Bohrung 0,7 mm Durchmesser, Sprühkegel 90 °) entspannt und es entsteht ein Pulverlack. Im Sprühturm S stellt sich bei einem Druck von ca. 1 bar eine Temperatur von 42 °C ein.  
15 Die in der Polymermischung enthaltenen Restmonomere werden dabei verdampft und zusammen mit dem sc Fluid mit einem Sauggebläse P4 abgezogen. Mittransportierter Pulverlack wird mit Hilfe eines Zyklons Z vom sc Fluid getrennt.

#### 20 Beispiel 10 (Herstellung eines Pulverlackes)

Ein Polymer nach Beispiel 2 wird hergestellt und in einer Anlage nach Figur 3  
25 verarbeitet. Die Reaktionsmischung wird unter Absenkung des Druckes auf 150 bar in eine Extraktionskolonne E überführt. In der Kolonne wird das Polymer bei einem Druck von 150 bar und einer Temperatur von 120 °C durch ein im Gegenstrom geführtes sc Fluid von den Monomeren gereinigt. Am Kopf der Kolonne wird das sc Fluid mit den darin gelösten Monomeren abgezogen. Im Abscheider A wird das sc Fluid durch Druckabsenkung auf 50 bar von den Monomeren getrennt. Das gereinigte sc Fluid wird über einen Kompressor P5 wieder verdichtet und erneut zur Extraktion genutzt. Am Fuß  
30 der Kolonne E wird das von den Monomeren gereinigte Polymer abgezogen und über eine Pumpe P1 einem statischen Mischer M zugeführt. Im Vorlagebehälter V2 wird ein Anhydrid-Härter bei einer Temperatur von 120 °C aufgeschmolzen. Mit einer Pumpe P2 wird die Schmelze des Härters zum statischen Mischer gefördert. Die Pumpen P1 und P2 werden so eingestellt, dass im statischen Mischer ein Massenstromverhältnis von  
35 Polymer/ Härter von 80/20 vorliegt. Zusätzlich wird - sc Fluid im Massenverhältnis 1:1

(bezogen auf Masse Polymer plus Masse Härter) aus der Vorlage V1 mit einem Membrankompressor P3 zum statischen Mischer gefördert. Das sc Fluid wird dabei im Wärmetauscher W auf 120 °C aufgeheizt. Im statischen Mischer werden die Massenströme bei 120 °C und 150 bar intensiv durchmischt und die CO<sub>2</sub>-haltige Schmelzemischung mit einer Hohlkegeldüse (Bohrung 0,7 mm Durchmesser, Sprühkegel 90 °) entspannt und es bildet sich ein Lackpulver. Im Sprühturm S stellt sich bei einem Druck von 1 bar eine Temperatur von ca. 40 °C ein. Das sc Fluid wird mit einem Sauggebläse P4 abgezogen. Weiterer Pulverlack wird mit Hilfe eines Zyklons Z vom sc Fluid getrennt.

Anspruch 1:

Verfahren zum Herstellen von Polymeren in sc Fluiden als Reaktionsmedium aus mindestens zwei copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren sowie üblichen Startern und Reglern, dadurch gekennzeichnet, dass

- die Reaktion in homogener Phase durchgeführt wird,
- nach Reaktionsende die Reaktionsmischung durch Entspannen und Entfernen des sc Fluids in einen Polymerpulver überführt wird.

Anspruch 2:

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

- nach Reaktionsende entweder weiteres sc Fluid zugesetzt wird oder die Phasenparameter Druck oder Temperatur geändert werden, so dass sich mindestens zwei Phasen bilden, wobei die eine Phase I überwiegend Polymer und sc Fluid enthält und die andere Phase II überwiegend nicht umgesetzte Monomere und sc Fluid enthält, wobei ohne Verlassen der sc Phasenbedingungen
- die Phase I abgetrennt wird, und
- das Polymer aus Phase I durch Entspannen und Entfernen des sc Fluids in ein Polymerpulver überführt wird.

Anspruch 3:

Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als sc Fluid nicht reaktive überkritische Lösungsmittel eingesetzt werden.

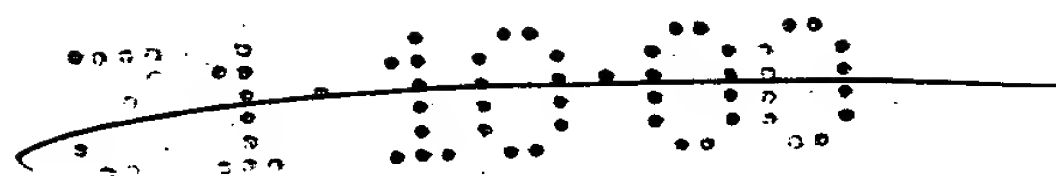
Anspruch 4:

Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens drei copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere eingesetzt werden, wobei mindestens ein Monomeres eine weitere funktionelle Gruppe enthält.

Anspruch 5:

Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zu dem überkritischem Fluid bis zu 20 Gew % eines organischen Lösungsmittels zugesetzt werden.





23

Anspruch 6:

Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck zwischen 80 und 450 bar beträgt und die Temperatur zwischen 70 und 250 °C.

5    Anspruch 7:

Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion batchweise durchgeführt wird.

Anspruch 8:

10    Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird.

Anspruch 9:

15    Verfahren nach Anspruch 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass mit dem Entspannen des sc Fluids flüchtige Begleitstoffe vom entstehenden Polymerpulver abgetrennt werden.

Anspruch 10:

20    Verfahren nach Anspruch 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Phase I vor dem Entspannen mit einem weiteren Abtrennungsschritt bevorzugt im Gegenstrom-extraktionsverfahren mit Hilfe eines sc Fluids aufgereinigt wird.

Anspruch 11:

25    Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Phase II abgetrennt wird und wieder in den Polymerisationsprozess zurückgeführt wird.

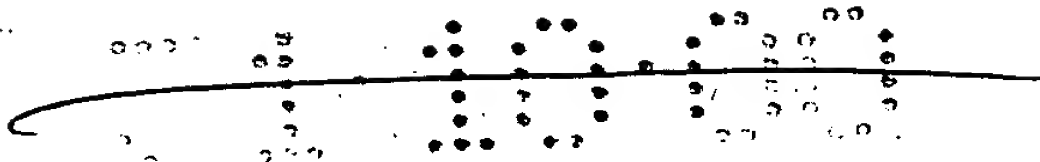
Anspruch 12:

Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass aus Phase II vor der Rückführung des sc Fluids Monomere und Begleitstoffe abgetrennt werden.

30

Anspruch 13:

Verfahren zum Herstellen von Pulverlacken, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer durch Reaktion im sc Fluid in homogener Phase hergestellt wird nach einem Verfahren nach Anspruch 2,



24

- die abgetrennte Phase I gegebenenfalls einem weiteren Abtrennungsschritt von Begleitstoffen unterworfen wird,
- die Phase I direkt weiterverarbeitet wird durch Zusatz von weiteren Komponenten eines Pulverlackes, und
- 5 - die daraus entstehende Prozessmischung durch Entspannen des sc Fluids in einen feinteiligen, festen Pulverlack überführt wird.

Anspruch 14:

Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Komponente  
10 ein mit den funktionellen Gruppen des Polymer reaktiver Härter zugesetzt wird.

Anspruch 15:

Verfahren nach Anspruch 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Additive der Prozessmischung zugesetzt werden.

15

Anspruch 16:

Verfahren nach Anspruch 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die zugesetzten Komponenten vor dem Zufügen und Mischen in einem gleichen oder anderen sc Fluid homogenisiert werden.

20

Anspruch 17:

Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Prozessmischung durch eine Düse in einen Sprühturm versprüht werden.

25 Anspruch 18:

Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Prozessmischung durch eine Düse in ein flüssiges, bevorzugt wässriges Medium versprüht wird.

Anspruch 19:

30 Verfahren nach Anspruch 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das nach dem Versprühen gasförmige sc Fluid gereinigt und wieder in den Prozeß zurückgeführt wird.

35



Anspruch 20:

Pulverlack hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer aus mindestens drei copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren besteht, wobei mindestens ein Monomeres

5 zusätzlich weitere reaktive funktionelle Gruppen enthält,

die Dispersizität des Bindemittels  $< 3$  beträgt, und weitere übliche Bindemittel, Härter, Hilfsstoffe und sonstige Additive enthält.

Anspruch 21:

10 Pulverlack nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Teilchengröße unter  $50 \mu\text{m}$  beträgt.

Anspruch 22:

Pulverlack nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Pulverlack ein

15 Pulverklarlack ist.

Anspruch 23:

Pulverlack nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Pulverlack mit Pigmenten und/oder Farbstoffen gefärbt ist.

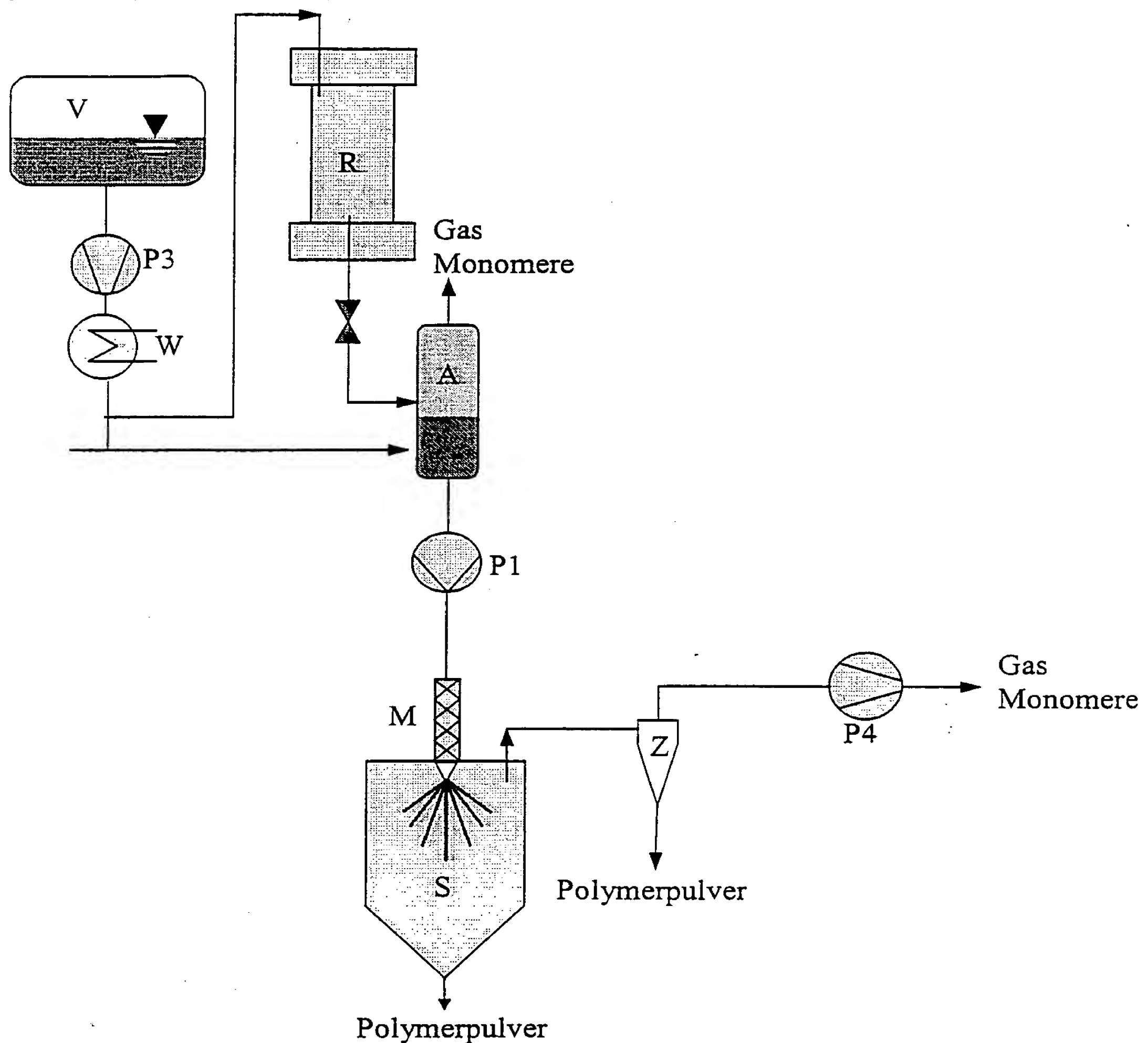
Anspruch 24:

Verwendung eines Pulverlackes nach Anspruch 22 oder 23 zur Verwendung in der Mehrschichtlackierung.

25 Anspruch 25:

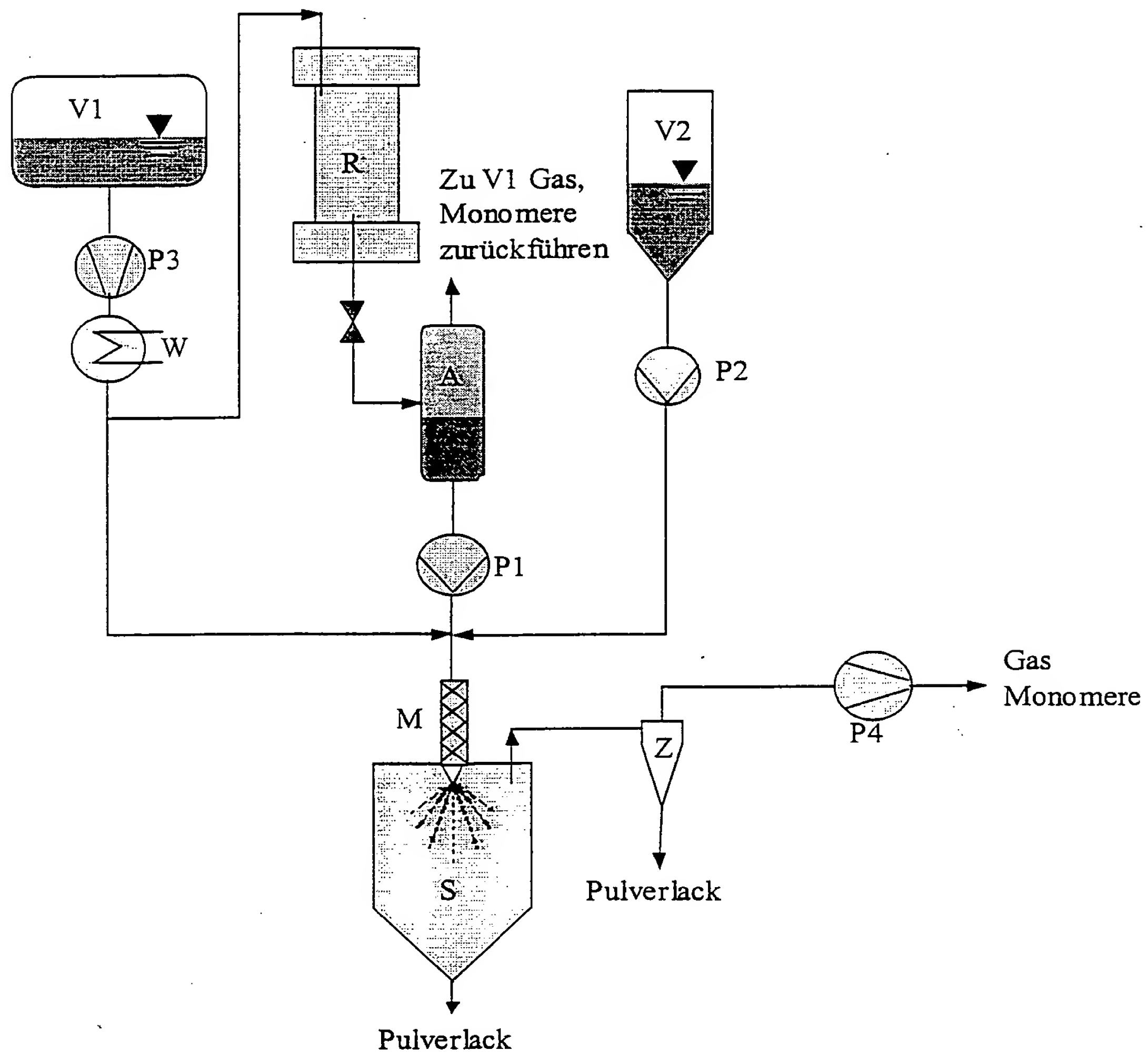
Verwendung nach Anspruch 24 in der Fahrzeugindustrie .

Figur 1: Verfahren bestehend aus homogener Polymerisation, Phasentrennung in Phase I (polymerreich) und Phase II (monomerreich) sowie Versprühen und Pulverisieren der Phase I



- sc Fluid und Ausgangsstoffe im Vorratsbehälter V, sc Fluid (in diesem Fall CO<sub>2</sub>) kann in R und A zugesetzt werden.
- Wärmeaustauscher W
- Die Reaktion findet im Reaktor R in der Einphasigkeit statt
- Pumpen P fördern sc Fluid oder Verfahrensmischung
- Abscheider A trennt zwei überkritische Phasen (polymerreich und monomerreich)
- Statischer Mischer M homogenisiert Prozessmischung
- Polymerphase wird in einen Sprühturm S entspannt.
- Zyklon Z reinigt Gase

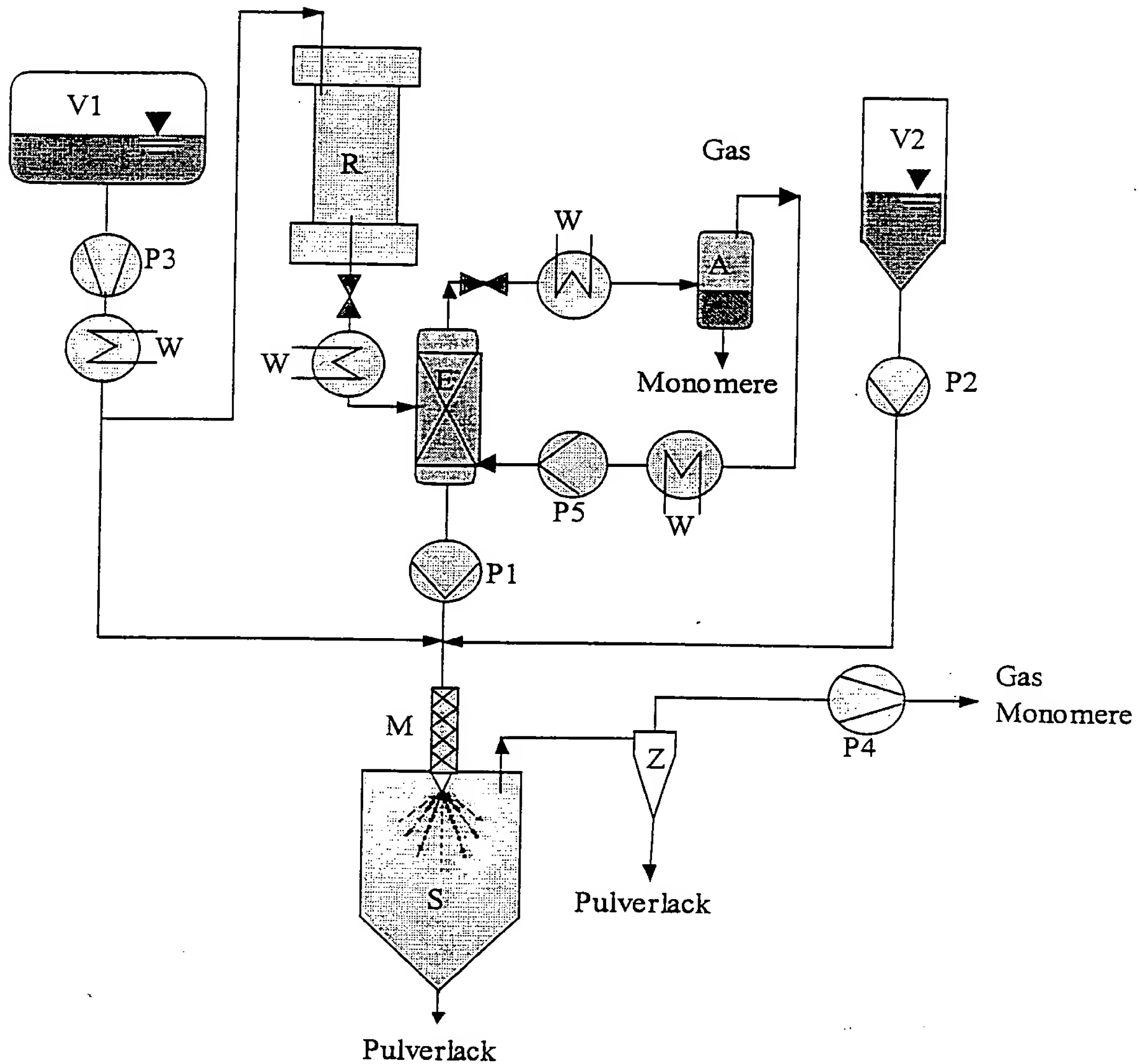
Figur 2: Verfahren bestehend aus homogener Polymerisation, Abtrennen der polymerhaltigen Phase (I), Zudosieren von Härter, Versprühen des Pulverlacks



- Verschiedene Vorratsbehälter V1 für Monomere und sc Fluid (sc CO<sub>2</sub>)
- Wärmetauscher W und Pumpen P
- Homogene Reaktion in Reaktor R
- 10 • Abscheider A bewirkt Phasentrennung durch Änderung der Prozessparameter
- Phase II wird getrennt und Monomere und sc Fluid werden zurückgeführt
- Härterkomponente in sc Fluid im Vorratsbehälter V2 über eine Pumpe P2 zugeführt
- Statischer Mischer M mischt die Komponenten zur Pulverlackmischung
- Versprühen und Entspannen der Prozessmischung in Sprühturm S
- 15 • Aufarbeiten des sc Fluids über Z und P4

Figur 3: Kontinuierliches Verfahren bestehend aus Polymerisation in homogener Phase, Extraktion der Polymermischung im Gegenstrom, Führen des sc Fluids im Kreislauf, Zumischen von weiteren Pulverlackkomponenten

5



- Vorratsbehälter V1 für Monomere, sc Fluid (sc CO<sub>2</sub>)
- Die Reaktion findet im Reaktor R in der Einphasigkeit statt
- 10 • Abbruch der Reaktion durch Temperaturänderung im Wärmetauscher W und Erreichen der Zweiphasigkeit der Reaktormischung, Reinigung der Phase I durch eine Gegenstromextraktion in E
- Als Extraktionsmittel wird sc Fluid eingesetzt
- Gasstrom wird in Monomere und Kohlendioxid getrennt über eine Entspannung und eine Temperaturveränderung im Abscheider A, wobei die Komponenten zurückgeführt werden
- 15 • Härterkomponente V2 wird über eine Pumpe P2 dem statischen Mischer M zugeführt
- Im Sprühturm S wird die Verfahrensmischung versprüht